

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-210601

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月23日

C 08 B 15/06

7133-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セルロースカルバメート製造方法

⑯ 特 願 昭60-49197

⑰ 出 願 昭60(1985)3月12日

優先権主張 ⑱ 1984年3月12日 ⑲ フィンランド(FI) ⑳ 840999

⑳ 発 明 者 ビダール・エクルンド フィンランド国06100 ボルボー、ラーチミエヘンカツ
10 エイ 6㉑ 発 明 者 クルト・エクマン フィンランド国06100 ボルボー、ヨーキカツ 23 ビー
10

㉒ 発 明 者 オーリ・ツルーネン フィンランド国06400 ボルボー、ベートリンチ 2

㉓ 発 明 者 ヨウコ・ハツネン フィンランド国06150 ボルボー、コンバーシチ 12

㉔ 出 願 人 ネステ・オー・ワイ フィンランド国02150 エスポー、カイラニエミ(番地な
し)

㉕ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

セルロースカルバメート製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) イソシアン酸とセルロースとを高温において反応させてセルロースカルバメートを製造する方法において、セルロースに添加してセルロースに含浸させるビユーレット又はビユーレット・尿素混合物を適当な時間170°C以上に加熱してセルロースカルバメート形成に適切な量のイソシアン酸を生成させ、これによつてセルロースとイソシアン酸との間の反応を完遂せしめることを特徴とする方法。
- (2) 該加熱を170°C～250°Cにて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 該加熱を220°Cにて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (4) ビユーレットの量がセルロース重量の3～50 wt%であり、かつ尿素有量がセルロース重量の0～95 wt%であることを特徴とする特許

請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載の方法。

- (5) セルロースに混合されるビユーレット又はビユーレット・尿素混合物が反応後にセルロースカルバメートから分離・回収されたビユーレット又はビユーレット・尿素混合物自体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項のいずれか一つに記載の方法。
- (6) 工程中の反応薬品の消費分は、該ビユーレットに対する尿素有量を添加することによつてメーキャップされることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。
- (7) ビユーレット又はビユーレット・尿素混合物がアンモニウム溶液の形態でセルロースに添加され、しかる後に該アンモニウムが除去されることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項又は第6項のいずれか一つに記載の方法。

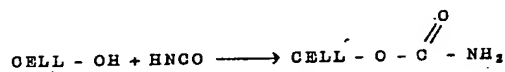
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はイソシアン酸とセルロースの高温反応によるセルロースカルバメートの製法に関する。

(従来技術)

フィンランド特許第 61033 号及び同第 62318 号公報にはセルロースと尿素とからのアルカリ溶解性セルロース誘導体の製法が開示されている。この製法は、尿素はその融点又はそれ以上の高温でイソシアン酸とアンモニウムに分解し始めるという事実に基づいている。このイソシアン酸はセルロースと反応してセルロースカルバメートと称されるアルカリ可溶性セルロース誘導体を生成する。該反応は次式で示される。



かくして生じたセルロースカルバメートは洗浄後、乾燥して長期間保存したり、例えば繊維用の場合にはアルカリ水溶液中に溶解することができる。該溶液からビスコース法と同様に紡糸又は押出しによつてセルロースカルバメート繊維又はフ

イルムが製造できる。乾燥状態のセルロースカルバメートは品質の変化が無いことと、輸送が可能である点においてビスコース法のセルロースキシロトゲン酸塩より有利である。セルロースキシロトゲン酸塩は溶液状態においてさえ貯蔵や輸送がきかない。

加熱によつて尿素がイソシアン酸とアンモニウムに分解する際には、同時に副反応が起こる。副反応の一つはイソシアン酸と尿素との反応によるビュレットの生成であつて、該ビュレットはカルバメート反応終了後でも生成したカルバメート中に混在するので洗浄して除去しなければならない。そのうえ、未反応又は未分解の尿素をカルバメートから除く必要があるが、初期段階ではかなりの量にのぼる。

反応に要する化学薬品を回収して、これをプロセスに再利用しようとする努力はいかなる製造法においても自然に行なわれることである。連続カルバメート法では、この意味でセルロースカルバメートから尿素の分離、副生ビュレットの尿素

からの分離が必要である。この分離工程があるために製造原価が高くなる。

(発明の目的)

本発明の目的はセルロースカルバメートの新製造方法であつて前記の欠点を有しない方法の提供にある。本発明によるイソシアン酸とセルロースとの反応によるセルロースカルバメート製造方法の特徴はビュレットを含有もしくは吸収しているセルロース、又はビュレットと尿素との混合物を適切な時間だけ 170°C 以上に加熱してセルロースカルバメート形成に十分なイソシアン酸を生成させ、かくしてセルロースとイソシアン酸との反応を完遂させることにある。

(発明の構成)

本発明の基礎は、セルロースカルバメート製造においては尿素は実のところ不可欠の材料ではなく、代りにビュレット自体が使用可能であるという観察にもとづいている。尿素とイソシアン酸との付加物であるビュレットは 170°C 以上に加熱すると尿素とイソシアン酸に分解する。さらに

尿素はイソシアン酸とアンモニウムに分解する。そこで尿素分解が開始できる程の高温を使用すると、尿素の代りにビュレット又はビュレット・尿素混合物を用いることが可能になる。

ビュレットを使用すると、プロセスが融通性をもつようになる。

セルロースカルバメートの製造時には、ビュレットはイソシアン酸と尿素との付加物として生成するので、該方法の観点からはビュレットをセルロースに付加させるべき試薬として使用することが最も適切であり、このものをセルロースの新パッチ処理の初期工程に直接リターンしてやるのが最も適当であるということが分かる。

ビュレット単独又はビュレット・尿素混合物のいずれも使用できる。工程中で消費されてカルバメートになる尿素は尿素又はビュレットのいずれかの添加によつてメーキャップできる。

本発明の方法の使用温度は 170°C ~ 250°C、好ましくは約 220°C である。250°C 以上では副反応が多く、好ましくない。

ビユーレット所製量はセルロースの重量当り3～50wt.%である。これより少量であるとイソシアヌ酸の生成量が少な過ぎ、一方これより多量を用いることは不経済でもあり、無駄になる。

所望であれば、ビユーレットに加えて、尿素を用いることができる。尿素の量は、セルロースとビユーレットの合計重量当り0～95wt.%である。

本発明の方法を用いてセルロースカルバメートを製造する際には、該ビユーレット又は尿素・ビユーレット混合物はカルバメート反応終了後に生成物から洗浄・除去された未反応のビユーレット、又はビユーレット・尿素混合物から成ることができる。

該ビユーレットは原料セルロース中に、例えば適当な溶剤に溶解して添加する。ビユーレット及び尿素との関連で適切な溶剤の一つは液体アンモニウムである。この場合、低温を用いるか、又は加圧下で溶解させるかのいずれかである。必要量のビユーレット、又はビユーレット・尿素混合物をアンモニウム中に溶解し、適溶液でセルロース

を含浸させてから、アンモニウムを蒸発・除去する。このセルロースはゆるいチエイン又はウェブ状である。吸収時間は数秒又は数時間の範囲で変わるが、十分なビユーレットがセルロース繊維に施こされるならば、該時間は臨界的なものではない。セルロースのアンモニウム処理は、例えばワイヤ上で実施できる。

カルバメート製造用のセルロースは前処理して、その重合度を低下させたものを用いてもよい。この重合度調節は、例えばアルカリ処理又は放射線処理によつて行なうと効果がある。

セルロースとビユーレットの加熱は、例えば加熱室中で行なうか、又はビユーレットを含むセルロースウェブ又はマットを一定温度の液体浴中を通して行なう。ウェブ形態のセルロースはワイヤその他によつて保持して処理を行なうことができる。液体浴を用いる際には、ビユーレット又は尿素有溶解しない液体を選択する。低温沸とう性の液体は、反応完結後に蒸発・除去し易い。適当な溶剤として、低沸点を有する芳香族又は脂肪族炭

化水素類を挙げることができる。

反応終了後、最終生成物を例えば乾燥メタノールで1回又は数回、洗浄してから乾燥する。この最終生成物は、液体アンモニウムで洗浄するのがさらに好ましく、かくすると洗液として用いたビユーレットと尿素有するアンモニウム混合物を直接再使用できるという利益がある。

本発明の出発材料であるセルロースは、セルロース含有のウッドセルロース又は綿、又は他の天然繊維もしくは合成繊維である。またセルロースは、例えば漂白したもの、水和セルロース、アルカリセルロース、酸処理セルロースのような形態で使用することもできる。

(実施例)

次に実施例を述べる。

実施例1

トウヒ(spruce)漂白サルファイトセルロースをシート状(700 g/m²)にて重合度(DP)が420になるように放射線処理した。放射は400 KeVの電子線にて行なつた。次いで該シートを—

35°Cにおいて5 wt.%ビユーレット含有液体アンモニウムで5分間含浸処理した。数時間かけて室温で液体アンモニウム除去したが、セルロース中に残留したビユーレット量はセルロース重量の13 wt.%であつた。

ビユーレット含浸シートを加熱して220°C及び240°Cにおいて加熱板間でプレスした。加熱時間は220°Cにて5分、240°Cにて2分であつた。該シートを水で3回、メタノールで1回洗浄した。カルバメートをスペクトル分析(IR, ¹³C NMR)及び化学分析によつて定量した。—5°Cの10 wt.% NaOH 溶液中にシートを溶かした溶液を調製し、液中のカルバメート含量が5.7 wt.%になるようにした。該溶液を用いてクロッキングナンバー(clogging number)と粘度とを測定した。第1表に結果を示す。

表 1

時間	温度, ℃	DP	N含有 量, %	クロツ ギング ナンバー	粘度, B	セルロース 含量, %
5	220	290	1.3	3525	25	5.7
2	240	341	1.3	6060	70	5.7

実施例 2

10 wt.% ビューレット含有の含浸液を用いて、実施例 1 を繰り返したが、アンモニウム蒸発後、セルロース中に 22 wt.% のビューレットが残留していた。結果を第 2 表に示す。

表 2

時間	温度, ℃	DP	N含有 量, %	クロツ ギング ナンバー	粘度, B	セルロース 含量, %
1	220	406	1.3	80000	55	4.8
2	220	357	1.4	950	83	6
3	220	320	1.6	800	70	6
4	220	316	1.7	3700	83	6
5	220	300	1.8	800	51	6
1	240	413	1.6	6900	77	5.4
2	240	348	1.8	13000	82	5.5

実施例 3

トウヒ漂白サルファイトセルロース (DP 400) から成るシート (20 × 20 cm) を実施例 1 と同様に液体アンモニウム中で含浸処理した。このアンモニウムは 6 wt.% のビューレット及び 4 wt.% の尿素を含有していた。室温にてアンモニウムを蒸発したところ、該シートはビューレットと尿素との合

計を 22 wt.% を含んでいた。

次いで該シートを 1.5 分間、230°C で加熱板間で加熱した。次いでシートを液体アンモニウムで洗浄した。

シートを 6 wt.% 濃度になるように 10 wt.% NaOH 溶液中に溶解したところ、液のクロツギングナンバーは 1500、粘度は 120 B. であつた。カルバメートの尿素含有量は 1.5 wt.% であつた。

代理人 秋 元 輝



外 1 名

第1頁の続き

②発 明 者	ヨハン・フレデリッ ク・セリン	フィンランド国00960	ヘルシンキ、メリコルチンチ	1
②発 明 者	ヤン・フォルス	フィンランド国06100	ボルボー、クリエンチ	1 エイ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.